

플라즈마 용사법에 의해 제조된 $YBa_2Cu_xO_{7-y}$ ($X=3, 3.5, 4$) 고온초전도체 후막층의 결정상 및 초전도 특성

한명섭 · 서동수

충남대학교 공과대학 재료공학과

(1991년 12월 4일 접수)

Crystalline Phases and Superconductor Characteristics of the Plasma Sprayed $YBa_2Cu_xO_{7-y}$ High T_c Superconductor Thick Film

Myoung-Seoup Han and Dong-Soo Suhr

Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University

(Received December 4, 1991)

요 약

플라즈마 용사법으로 두께 100~200 μm 의 $YBa_2Cu_xO_{7-y}$ ($X=3, 3.5, 4$) 고온 초전도체 후막을 제조하고 Cu원소 함유량의 변화와 열처리 조건에 따른 후막의 초전도 특성을 조사하였다. 열처리 온도변화와 관계없이 $X=3$ 인 시편은 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 와 Y_2BaCuO_5 , $BaCuO_2$ 이 혼합되어 생성되었으나, $X=4$ 인 시편은 모든 열처리 조건에서 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 초전도체 상을 나타내었다. 초전도 특성이 가장 우수한 시편은 925°C에서 열처리한 $X=4$ 조성의 시편으로 임계온도 ($T_{c,0}$)는 87 K이었다. 950°C의 고온에서 열처리한 시편은 후막층과 bond coating층 간의 상호확산에 의한 계면 반응으로 Y_2BaCuO_5 상이 생성되어 초전도성을 상실하였다.

ABSTRACT

High- T_c superconductor thick films of $YBa_2Cu_xO_{7-y}$ ($X=3, 3.5, 4$) of which thickness varies from 100 μm to 200 μm were successfully prepared by plasma spraying method, and the characteristics of thick film depending on copper content and heat treatment conditions were investigated. Regardless of heat-treated temperature, the specimens with $X=3$ were composed of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, Y_2BaCuO_5 and $BaCuO_2$ phases. The specimens with $X=4$, however, were composed of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ phase at all heat treatment conditions. The specimens with $X=4$ composition showed the best superconducting characteristics after heat treatment at 925°C, and the superconducting transition temperature with zero resistivity ($T_{c,0}$) was 87 K. The thick film lost superconductivity when the specimens were heat-treated at 950°C because of interdiffusion between superconductor elements and bond coating elements and Y_2BaCuO_5 phase was found to be main phase at the interface.

1. 서 론

Bodhorz와 Müller¹⁾에 의해 새로운 산화물 고온 초전도체가 발견된 이후, 90 K 이상의 임계온도(T_c)를 갖는 고온 초전도체가 개발됨에 따라 Y계²⁾, Bi계³⁾, Tl계⁴⁾ 산화물 고온 초전도체에 관한 연구가 활발하게 진행되어 기본적 물성연구 뿐만 아니라 산업적인 응용을 위한 연구도 활발하게 수행되고 있다.

산화물 고온 초전도체를 실용화하기 위해서는 박막화(thin film), 후막화(thick film), 선제화(wire) 그리고

판재화(plate or sheet)가 요구되는데 세라믹 재료인 산화물 고온 초전도체는 금속과는 달리 취성이 강하여 소성 가공이 불가능하다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 다양한 성형법⁵⁾, 소결법⁶⁾ 및 film 제조법이 연구되고 있으며, 특히 고온초전도체의 응용 가능성이 가장 많은 전자 device 분야로 응용될 수 있는 film 제조방법이 널리 연구되고 있다.

초전도체 film을 제조하는 방법에는 sputtering법^{7,8)}, CVD법(chemical vapor deposition method)⁹⁾, screen printing법¹⁰⁾, flame 용사법^{11,12)}, plasma 용사법¹³⁻²⁰⁾ 등이

있다.

특히 플라즈마 용사법은 막의 형성속도가 빨라 넓은 면적의 모재에 고밀도·고강도의 후막층을 빠른 시간내에 형성시킬 수 있으며, 후막층의 두께조절이 용이하고, 모재의 형상이나 제질에 구애받지 않고 후막층을 형성시킬 수 있는 장점이 있다^{12,16)}.

그러나 플라즈마 용사시 고온의 화염에 의한 성분원소의 증발로 인하여 성분원소의 결핍이 발생하여 후막층의 초전도성을 저하시키며, 또한 제조된 초전도체 후막층을 열처리할 경우 모재와의 반응으로 인하여 초전도성이 저하된다는 것이 많은 연구에 의해 문제점으로 지적되고 있다^{19,20)}.

본 연구에서는 플라즈마 용사시 증발이 가장 심한 Cu성분원소의 결핍을 고려하여 Cu원소의 함량을 변화시켜 제조한 Y-Ba-Cu-O계 산화물 고온 초전도체 용사용 분말을 사용하여 stainless steel 기판위에 후막층을 제조하여 플라즈마 용사조건과 분말의 화학조성이 후막층의 미세구조 및 결정상에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 열처리 조건이 Y-Ba-Cu-O계 산화물 고온 초전도체의 상변화 및 초전도 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

플라즈마 용사법으로 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 용사용 초전도체 분말을 용사할 때 고온의 플라즈마 화염에 의하여 분말이 용융·과열되어 용사용 분말의 성분원소 중에 원자간의 결합력이 약한 Ba, Cu원소가 증발(evaporation)되어 성분원소의 결핍이²¹⁾ 발생하므로 이러한 점을 고려하여 증발이 가장 심한 Cu원소의 함량을 변화시켜 용사용 초전도체 분말을 고상반응법으로 제조하였다. 즉 Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 원료분말을 Y : Ba : Cu = 1 : 2 : X ($X=3, 3.5, 4$)의 비를 갖도록 각 원료를 평량하고 methyl alcohol을 분산매로 사용하여 ball mulling법으로 분쇄·혼합하였다. 혼합된 원료는 고순도 alumina 도가니에 담아 910°C 대기분위기에서 24시간 동안 하소(calcination)하여 노냉시켜 막자사발에서 분쇄한 후, 150 kg/cm²의 압력으로 성형하여 920°C 대기분위기에서 10시간 동안 가소결(presintering)하였다. 가소결된 pellet을 막자사발에서 재분쇄한 후 -140 mesh/+325 mesh 표준체(standard sieve)로 체거름(sieving)하여 용사용 분말로 사용하였다.

모재(substrate)는 AISI 304 stainless steel를 60 mm × 16 mm × 2 mm 크기로 가공하여 아세톤 용액내에서

초음파 세척을 하고, 접합강도를 증대시키기 위해서 alumina grit를 이용하여 blasting으로 표면처리하고 다시 초음파 세척한 후 stainless steel 위에 bond coating 분말을 plasma 용사법으로 약 200 μm 정도의 bond coating층을 형성시켜 모재로 사용하였다. bond coating 분말은 79.8% Ni-14.1% Cr-6.1% Al의 화학조성을 갖는 분말(METCO 443NS)로써 192~24 μm의 입도분포를 나타내었고, 평균입경은 87.1 μm이었다. bond coating층은 금속소지와 산화물 초전도체 재료의 중간층을 형성함으로써 금속소지와 세라믹 재료인 산화물 고온 초전도체 재료와의 접합강도를 증가시킬 뿐만 아니라, 고온 산화성 분위기에서 내산화성을 갖으며, 열팽창계수가 다른 금속소지와 세라믹 코팅(ceramic coating)층 사이에서 발생하는 열응력을 흡수하여 코팅층의 내구성을 증가시켜 주는 역할을 한다²¹⁾.

준비된 모재위에 Cu의 함량을 변화시켜 제조한 가소결된 용사용 초전도체 분말을 플라즈마 용사하여 약 100~200 μm 두께의 후막층을 제조하였다.

용사된 시편은 880~950°C의 고온 열처리 온도까지 10°C/min의 승온속도로 가열하여 대기분위기에서 3시간 동안 유지하고 500°C까지 4°C/min로 냉각하여 산소분위기에서 6시간 동안 저온 열처리한 후 상온까지 서서히 노냉시켰다.

XRD, EDAX를 이용하여 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 상의 후막형성 여부 및 기판과 후막 사이의 반응에 의한 후막의 상변화를 확인하고, 후막층의 미세구조는 광학현미경과 주사전자현미경(SEM)를 이용하여 분석하였다.

초전도 후막층의 온도에 따른 전기저항은 4단자법으로 측정하였다. 단자와 시편 사이에서 발생하는 접촉저항을 감소시키기 위해 silver paste로 연결시켰으며 측정시 흘려준 전류는 1 mA이었다.

3. 연구결과 및 고찰

고상반응법으로 제조한 용사용 초전도체 분말은 Fig. 1의 주사전자현미경(SEM) 사진과 같이 기공(pore)을 많이 함유한 불규칙한 형상의 입형을 이루고 있었으나, 유동성은 양호하여 플라즈마 용사시 균일한 분말 공급이 가능하였다. 용사용 분말의 입도분포는 128~32 μm이었으며, 평균입자크기는 76.4 μm로 플라즈마 용사에 적합한 용사용 분말의 입도로 분류되었다.

Cu원소의 함유량을 변화시켜 제조한 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($X=3, 3.5, 4$) 용사용 초전도체 분말에 대한 X-선 회절 분석결과와 Fig. 2와 같이 주된 결정상은 초전도상인 YBa_2

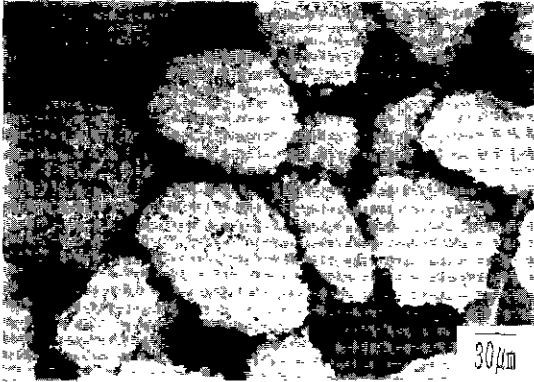


Fig. 1. SEM micrograph of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconductor powder.

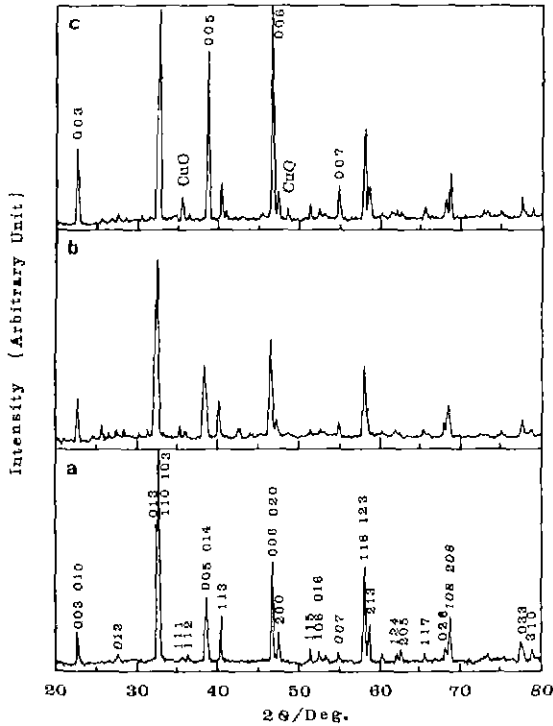


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconductor powder.

a) $x=3$ b) $x=3.5$ c) $x=4$

Cu_3O_{7-x} 상으로 구성되어 있다. 그러나 Cu 원소의 첨가량이 증가할수록 과잉의 CuO가 잔류하였으며, 이 과잉의 CuO가 액상소결에서 flux로 작용하여 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 의 결정성장을 돕고, C축 방향으로 선택적인 배열이 이루어져 {001} family 회절선의 강도가 점점 증가함을 볼 수 있다²⁴⁾.

Table 1. Plasma Spraying Parameters for Bond Coating Powder and Superconducting Powder

Parameter	Powder	METCO 443NS (Ni-Cr-Al)	Superconducting Powder
SPRAY GUN			
type		9MB	9MB
nozzle		732	732
powder port		#2	#2
GAS (Ar/H₂)			
pressure-primary, psi		100	50
secondary, psi		50	50
flow -primary		80	100
secondary		15	0
POWER			
Amp.		500	500
Arc Volt.		75	63
POWDER FEED			
feed rate indicator		70	75
vibrator air pressure, psi		5	25
carrier gas flow		37	37
SPRAYING			
distance, mm		140	76
OTHERS			
gun traverse rate, m/min		0.93	0.93
r.p.m.		330	200
air cooling		Yes	Yes

플라즈마 용사법으로 제조된 고온 초전도체 후막층의 미세구조는 gun power, gun-to-workpiece distance, powder feed rate, plasma gas, gun traverse rate 등에 의해 지배되며, 서로 복합적으로 작용하여 분말의 용융과 용융입자의 비행속도가 크게 변화하여 다양한 미세구조가 형성된다²²⁾. 또한 초전도체 특성이 미세구조에 따라 변화하므로²³⁾ 플라즈마 용사조건에 따른 결정상, 화학 조성 및 미세구조를 분석조사하여 최적의 용사조건을 Table 1과 같이 선정하였다.

Fig. 3은 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($X=3, 3.5, 4$) 조성에 대한 용사상태(as-sprayed) 및 880, 910, 925°C의 온도에서 열처리한 초전도체 후막층의 X-선 회절분석 결과이다. 용사상태의 후막층은 용사용 분말에서 나타났던 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 의 결정상이 고온의 플라즈마화염에 의하여 용융·응고되면서 Y_2BaCuO_5 , $BaCuO$, Y_2O_3 , $BaCO_3$, CuO 등으로 완전히 상분해되어 소멸되었으며, 모든 회절선의

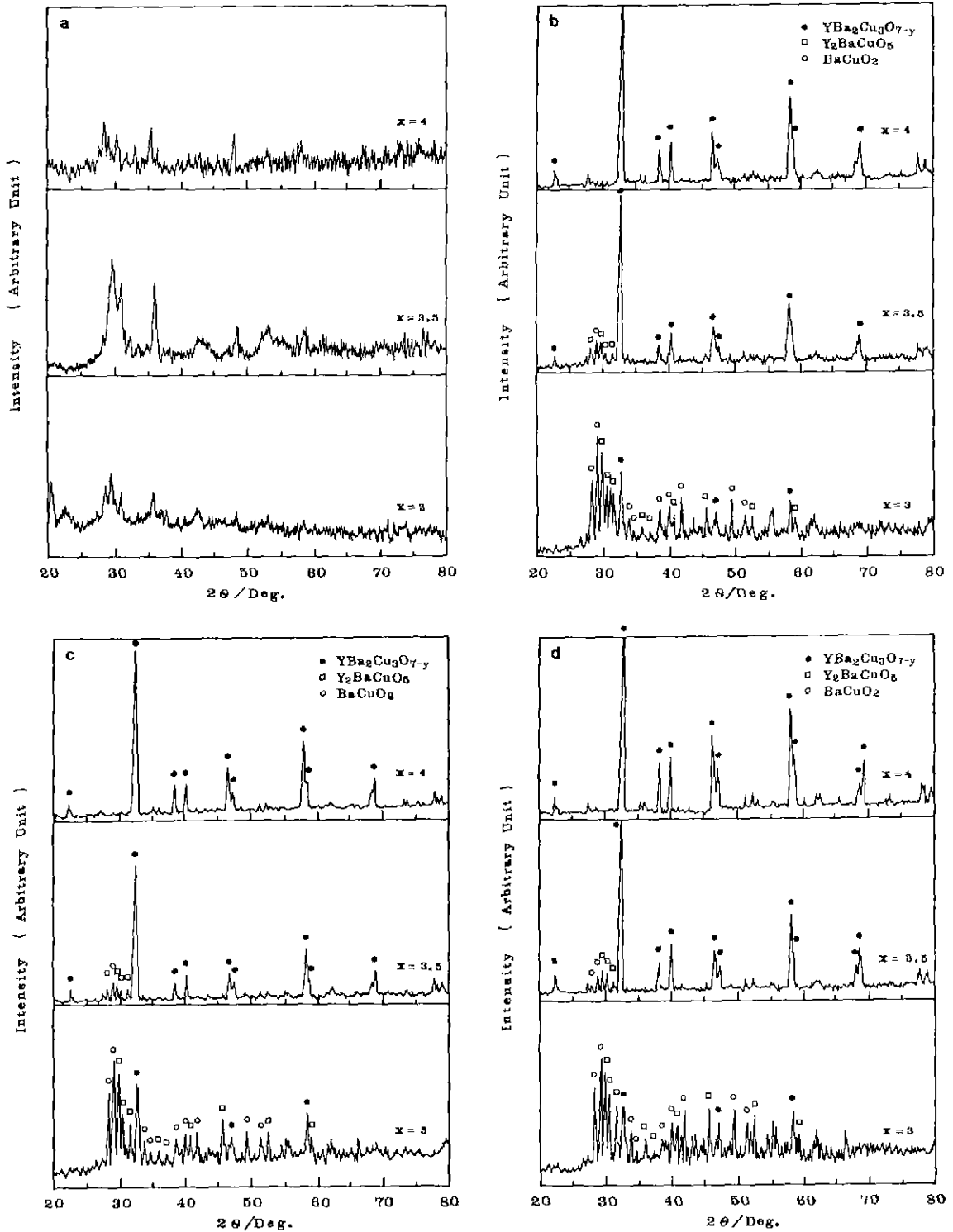


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of as-sprayed and heat treated $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($X=3, 3.5, 4$) superconductor specimens.

a) as-sprayed b) 880°C c) 910°C d) 925°C

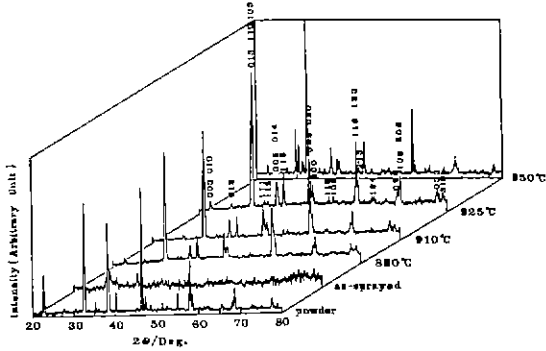


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ specimen depending on heat treating temperature.

강도(intensity)가 매우 적어서 정확한 상분석이 곤란하였다. 그러나 용사된 시편을 880, 910, 925°C 온도에서 열처리한 초전도체 후막층의 회절상은 열처리 온도변화에 따라 큰 변화는 보이지 않았으나, 용사상태에서 분해되었던 상들이 열처리에 의하여 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 초전도체상으로 회복(recovery)되었으며, Cu원소의 함량이 $X=3$ 인 시편은 용사중에 Cu원소의 증발로 인하여 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 상으로 완전히 회복되지 못하고 제 2상인 Y_2BaCuO_5 , $BaCuO_2$ 상들이 생성되었다. 그러나 Cu원소의 함량이 증가할수록 제 2상의 양이 감소하고 $YBa_2Cu_3O_7$, 초전도상이 증가하여 Cu원소의 함량이 $X=4$ 인 시편은 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 초전도상이 주된 상으로 회복되었다. 따라서 플라즈마 용사법으로 고온 초전도체 후막층을 제조하기 위한 최적의 조성은 Y : Ba : Cu의 비가 1 : 2 : 4이다.

Fig. 4는 $X=4$ 조성의 용사용 분말, 용사상태(as-sprayed) 및 각 열처리 온도에서 열처리한 후막층에 대한 X-선 회절분석 결과를 종합적으로 나타낸 것이다. 용사상태(as-sprayed)에서 분해된 상(phase)이 열처리할 경우에 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 초전도체 회절상의 강도가 열처리 온도가 증가할수록 강하게 나타났다 950°C에서 열처리한 후막층은 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 초전도체상 이외에 Y_2BaCuO_5 상이 약간 생성되었는데, 이는 고온의 분위기에서 Ba와 Cu원소의 증발에 의한 결핍과 초전도체 후막층과 bond coating간의 상호확산에 의한 계면반응으로 인해 발생된 Ba와 Cu원소의 결핍에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 5는 초전도체 후막층의 용사상태(as-sprayed) 및 925, 950°C에서 열처리한 초전도체 후막층의 표면 미세조직을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진이다. 용사상태의 후막층은 micro-crack과 미세한 기공(pore)이 있는 미세조직을 나타내고 있는데, micro-crack의 생성은 플라즈마 용사 후 초전도체 용사층이 냉각될 때 모재와

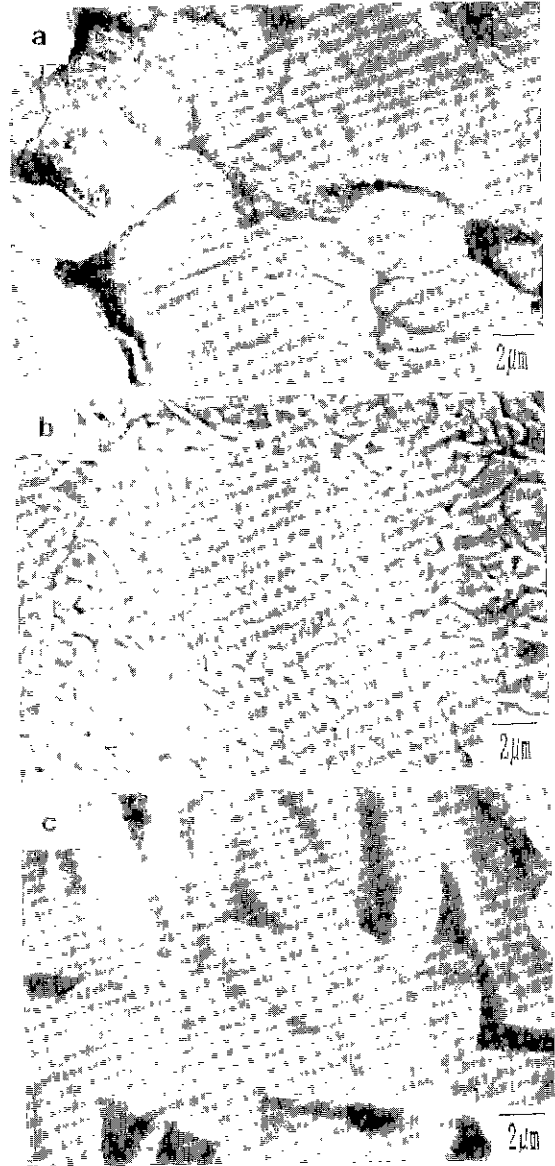


Fig. 5. SEM micrographs for surface of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($X=4$) superconductor specimens. a) as-sprayed b) 925°C c) 950°C

bond coating층과의 열팽창계수가 서로 상이하기 때문에 발생하는 응력에 기인한 것으로 생각된다. 925°C에서 열처리된 후막층은 전체적으로 미세하고 균일한 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 초전도상의 판상구조의 결정이 잘 성장되어 있다. 그러나 950°C에서 열처리된 후막층은 판상구조의 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 초전도체 결정이 다소 성장되어 있으며, 침상구조의 Y_2BaCuO_5 상이 약간 존재한다.

Table 2. EDAX Analysis of Powder, As-sprayed Specimen and Heat Treated Specimen for $X=4$ Composition

Specimen		Element	Y	Ba	Cu	O
Powder	Atom%		5.68	15.44	27.48	51.40
	Oxide%		12.37	42.05	45.58	—
	Formula		1	2.7	4.8	—
As-sprayed	Atom%		6.88	16.79	24.82	51.51
	Oxide%		12.55	52.07	35.38	—
	Formula		1	2.4	3.6	—
Heat Treated	Atom%		7.58	16.99	23.87	51.56
	Oxide%		12.44	49.06	38.50	—
	Formula		1	2.3	3.2	—

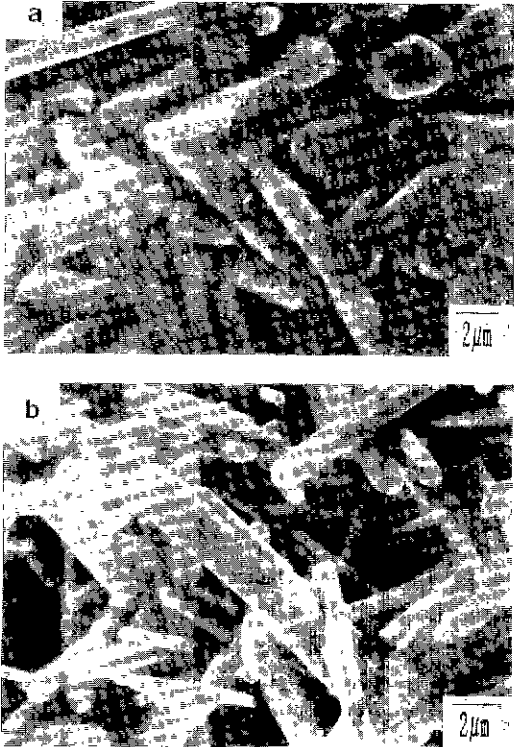


Fig. 6. SEM micrographs for heat treated $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($X=4$) superconductor specimen (950°C , 2 hrs, air + 500°C , 6 hrs, O_2).
a) surface b) interface

Table 2는 $X=4$ 조성을 갖는 용사용 분말, 용사상태 및 925°C 에서 열처리한 후막층에 대한 EDAX에 의한 성분분석 결과이다. 휘발손실이 적은 Y의 atom%를 1로

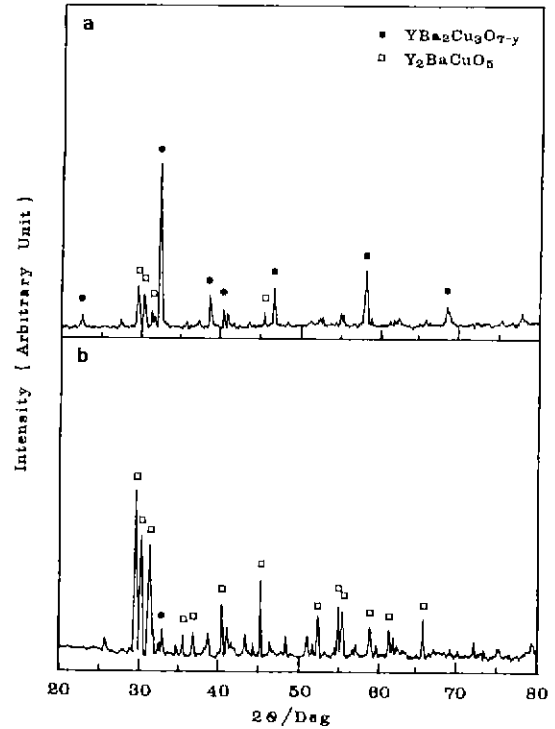


Fig. 7. X-ray diffraction patterns for heat treated $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ composition specimen (950°C , 3 hrs, air + 500°C , 6 hrs, O_2).
a) surface b) interface

하였을 때 용사용 분말의 경우 Y : Ba : Cu비는 1.0 : 2.7 : 4.8로써 목표조성에 유사하나, 용사상태와 925°C 에서 열처리한 경우에는 각각 1.0 : 2.4 : 3.6, 1.0 : 2.3 : 3.2으로 용사용 분말과 달리 Ba와 Cu원소가 플라즈마 용사시 증발에 의해 손실되었음을 알 수 있으며, 용사상태와 열처리상태에서의 후막층은 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 초전도체의 1 : 2 : 3 stoichiometry를 나타내었다.

Fig. 6은 $X=4$ 조성의 분말로 제조된 후막층을 950°C 에서 열처리한 초전도체 후막층의 표면과 초전도체 후막층/bond coating 계면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 미세구조 사진이다. 초전도체 후막층의 표면에는 성장된 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 의 판상구조와 미량의 Y_2BaCuO_5 가 존재하였으며, 후막층/bond coating 계면에는 Y_2BaCuO_5 의 침상구조가 생성되어 있다.

Fig. 7은 초전도체 후막층의 표면과 초전도체 후막층/bond coating 계면의 X-선 회절분석 결과로써 초전도체 후막층 표면은 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 상이 주된 상이었으며, 초전도체 후막층/bond coating 계면은 Y_2BaCuO_5 상으로 이루어져 있다. 이 결과는 Fig. 6의 미세조직 분석결과와

Table 3. EDAX Analysis for Surface and Interface after Heat Treatment of $YBa_2Cu_4O_{7-x}$, Specimens (950°C , 3 h, air + 500°C , 6 h, O_2)

Specimen		Element	Y	Ba	Cu	Ni	O
Surface	Atom%		7.43	16.23	23.83	0.94	51.56
	Oxide%		15.79	48.56	34.32	1.33	—
	Formula		1	2.2	3.2	—	—
Interface	Atom%		18.16	13.55	12.02	1.61	54.66
	Oxide%		19.17	39.83	19.55	1.45	—
	Formula		1	0.7	0.7	—	—

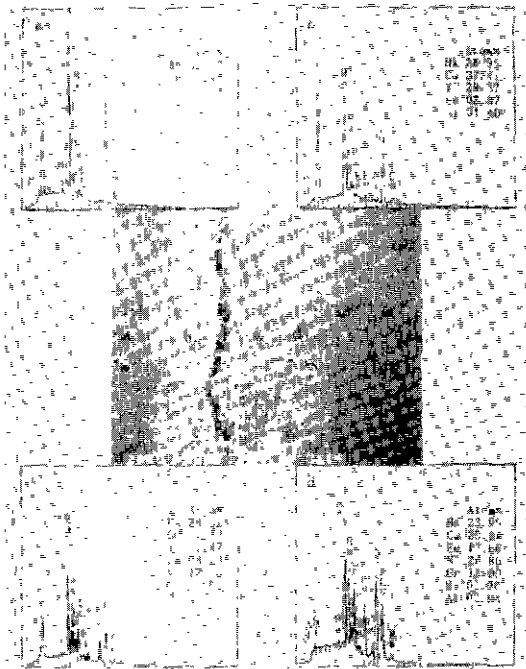


Fig. 8. Cross-sectional SEM micrograph and EDAX analysis after heat treatment of $YBa_2Cu_4O_{7-x}$ specimen (950°C , 3 hrs, air + 500°C , 6 hrs, O_2).

잘 일치하고 있다. 또한 이들 초전도체 후막층의 표면과 초전도체 후막층/bond coating 계면을 EDAX를 이용하여 성분 분석한 결과는 Table 3과 같다. 초전도체 후막층의 표면은 Y : Ba : Cu비가 1.0 : 2.2 : 3.2로써 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 상의 stoichiometry와 일치함을 알 수 있으며, 초전도체 후막층/bond coating 계면에서는 1.0 : 0.7 : 0.7(2.0 : 1.4 : 1.4)로써 Y_2BaCuO_5 상의 stoichiometry와 일치함을 알 수 있다. 이와같이 초전도체 후막층/bond coating 계면에 Y_2BaCuO_5 상이 생성된 원인은 고온에서 열처리할 때 초

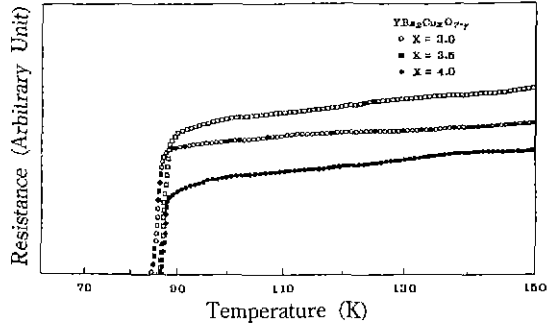


Fig. 9. Electrical resistivity as a function of temperature for heat treated $YBa_2Cu_4O_{7-x}$ specimens (925°C , 3 hrs, air + 500°C , 6 hrs, O_2).

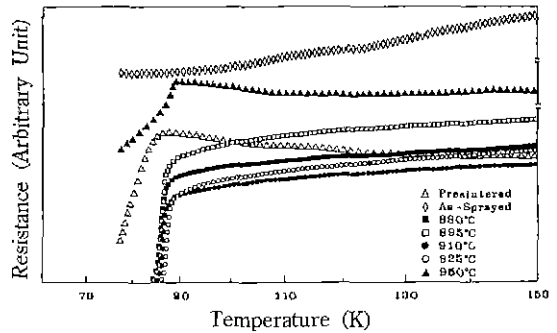


Fig. 10. Electrical resistivity as a function of temperature for $YBa_2Cu_4O_{7-x}$ composition specimens.

전도체 후막층과 bond coating층간의 상호확산에 의한 계면반응으로 인하여 발생한 것으로 생각된다²⁰⁾.

Fig. 8은 초전도체 후막층/bond coating 계면 사이에 원소간의 상호확산을 확인하기 위하여 고온(950°C)에서 열처리한 용사층의 단면 SEM 미세구조와 각 부분의 EDAX 분석결과를 나타낸 것이다. 초전도체 후막층의 표면 a는 1 : 2 : 3의 stoichiometry를 만족하였으나, 계면 b에서는 Ba, Cu의 확산에 의해 stoichiometry를 유지하지 못하였으며, bond coating층의 Ni이 확산된 것을 알 수 있다. 또한 bond coating층내의 c, d에는 Ba, Cu가 상당량 확산되어 있는 것을 볼 수 있다. 따라서 이러한 Ba, Cu원소의 확산에 의한 원소결핍에 의해 초전도체 후막층/bond coating 계면에 Y_2BaCuO_5 상이 생성된다.

Fig. 9는 925°C 에서 열처리한 $YBa_2Cu_4O_{7-x}$ 후막층을 4 단자법으로 온도변화에 따른 전기저항값의 변화를 측정 한 결과이다. Cu원소의 함량이 $X=3.0, 3.5, 4.0$ 로 증가함에 따라 임계온도($T_{c20\%}$)가 각각 83, 85, 87 K로 증가하였는데, 이는 Cu원소의 함량이 증가할수록 생성되는 초전도상의 부피분율이 커졌기 때문이다.

Fig. 10은 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 초전도체의 후막층을 제조하기 위해 $X=4$ 조성으로 제조된 가스결상태(presintered state)와 용사상태(as-sprayed) 및, 각 온도에서 열처리된 시편에 대한 임계온도측정 결과이다. 가스결상태(presintered state)에서는 주된 결정상이 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 상임에도 불구하고 시편의 조직이 치밀하지 않기 때문에 액체질소 온도(77 K)에서 전기저항이 완전히 영(zero)이 되지 않았다. 용사상태의 시편은 전기저항이 온도의 변화에 따라 완만하게 감소하였으나 액체질소 온도까지 전이현상을 보이지 않았다. 각 열처리 온도에서 열처리된 시편들은 온도가 감소함에 따라 전기저항이 감소하다가 90 K 부근에서 급격한 전기저항의 강하를 보였으며, 열처리 온도가 880°C에서 925°C로 증가할수록 시편의 임계온도가 83 K에서 87 K로 증가하였는데, 이는 열처리 온도가 증가할수록 초전도상의 부피분율이 증가하였기 때문이다. 또한 950°C에서 열처리한 시편의 경우에는 온도가 강하함에 따라 저항이 상승하는 반도체성(semiconducting) 특성을 보였으며, 시편의 전기저항값의 강하가 90 K에서 나타났으나, 액체질소 온도까지 전기저항이 영(zero)이 되지 않았다. 이러한 현상은 초전도상이 존재하더라도 임계에 생성된 제 2상들에 의하여 초전도상이 서로 연결되어 있지 않음을 의미한다.

4. 결 론

플라즈마 용사시 원소의 증발을 고려하여 Cu 원소의 함량을 변화시켜서 플라즈마 용사법으로 제조한 후막층은 Cu 원소의 함량이 3인 경우에는 Cu 원소의 결핍이 발생하여 열처리 조건과 관계없이 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 상과 Y_2BaCuO_5 , $BaCuO_2$ 상이 혼합되어 생성되었으나, Cu 원소의 함량이 4인 경우에는 Cu 원소의 결핍이 나타나지 않고 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 초전도상을 나타내었다. 따라서 플라즈마 용사법으로 초전도체 후막층을 제조하기 위해서는 과잉의 Cu 원소를 함유한 분말을 사용하여야 한다.

초전도체 후막층에 대한 최적의 열처리 조건은 925°C 대기분위기에서 3시간 열처리하고, 500°C 산소분위기에서 6시간 열처리하여 노냉시키는 것이며, 열처리된 후막층의 임계온도는 Cu 원소의 함량이 증가함에 따라 다소 차이는 있으나, 전체적으로 83 K 이상의 임계온도($T_{c, zero}$)를 나타내었으며, Cu 원소의 함량이 4인 경우에는 $T_{c, zero} = 87$ K로 최고의 임계온도를 나타내었다.

가장 양호한 초전도체 후막층을 제조하기 위한 조성 ($Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 4$)을 갖는 용사용 분말로 제조된 후막층을 950°C의 고온에서 열처리할 경우에는 초전도체

후막층과 bond coating층간의 상호확산에 의한 계면반응에 기인하여 계면에 Y_2BaCuO_5 상이 생성되어 초전도성을 상실하였다.

감사의 글

본 연구는 1988년도 문교부 지원 학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비로 수행되었으며 이에 감사드립니다

REFERENCE

1. J.G. Bedorz and K.A. Muller. "Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System," *Z Phys.*, **B64**, 189 (1986).
2. M.K. We, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, A.J. Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu, "Superconductivity at 93 K in a New Mixed Phase Y-Ba-Cu-O Composed System at Ambient Pressure," *Phys Rev. Lett.*, **58**, 9, 908 (1987).
3. H. Maeda, T. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, "A New High- T_c Oxide Superconductor without a Rare Earth Element," *Jpn J. Appl Phys.*, **27**, L209 (1987).
4. Z.Z. Sheng and A.M. Hermann, *Nature*, **332**, 138 (1988).
5. W. Johnson, Jr, E.M. Gyorgy, W.W Rhodes, R.J. Cava, L.C. Feldman and R.B. Van Dover, "Fabrication of Ceramic Article from High T_c Superconducting Oxides," *Adv Ceram Mater.*, **2**, 3B, 364 (1987).
6. Q. Robinson, P. Georgopoulos, D.L. Johnson, H.O. Marrey, C.R. Kannewurf, S.J. Hwu, T.J. Marks, K.R. Poeppelmeier, S.N. Song, J.B. Ketterson, "Sinter-Forged $YBa_2Cu_3O_{7-y}$," *Adv Ceram. Mater.*, **2**, 3B, 380 (1987).
7. B.Y. Jun, S.J. Lee, S.N. Hwu, J. Thiel, K.R. Poeppelmeier, "High T_c YBaCuO Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering," *Adv. Ceram Mater.*, **2**, 3B, 346 (1987).
8. P.H. Korn, J.F. DeNatale, R.M. Housley, J.F. Flintoff and A.B. Harker, "Superconducting Oxide Thin Films by Ion Beam Sputtering," *Adv. Ceram. Mater.*, **2**, 3B, 430 (1987).
9. K. Watanabe, H. Kurosawa, T. Hirai, N. Kobayashi, H. Iwasaki, K. Noto and Y. Muto, "Critical Currents at 77.3 K under Magnetic Fields up to 27T for an Y-Ba-Cu-O Film Prepared by Chemical Vapor Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 5, 575 (1989).
10. N.W. Cody, U. Sudarson and R. Solanki, "Rapid Thermal Anneal of Sprayed $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ Slurry," *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1531 (1988).

11. G.N. Heintze, R. Mcpherson, D. Tolino, C. Andrikidis, "The Structure of Thermally Sparayed $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Superconducting Coating," *J. Mat. Scine. Lett.*, **7**, 251 (1988).
12. J.P. Kirkland, R.A. Neiser, H. Herman, W.T. Elam, S. Sampath, E.F. Skelton, "Thermal Sparaying Superconducting Oxide Coating," *Adv. Ceram. Mater.*, **2**, 3B, 401 (1987).
13. J.J. Cuomo, C.R. Guarneri, S.A. Shivashankar, R.A. Roy, D.S. Yee, R. Rosenberg, "Large Area Plasma Spray Deposition Superconducting $YBa_2Cu_3O_7$ Thick Films," *Adv. Ceram. Mater.*, **2**, 3B, 422 (1987).
14. W.T. Elam, J.P. Kirkland, R.A. Neiser and E.F. Skelton, "Plasma Sprayed High T_c Superconductors," *Adv. Ceram. Mater.*, **2**, 3B, 411 (1987).
15. N. Mori, Y. Itoi and M. Okuyama, "Superconducting Y-Ba-Cu-O Thick Films on Silicon and Alumina Substrates Prepared by the Plasma Spraying Method," *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 2, L239 (1989).
16. I. Sankawa, T. Konaka, T. Matsuura, T. Higashi and K. Ishihara, "Superconductivity in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Thick Films by the Atmospheric Plasma Powder Spraying," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 6, L1082 (1988).
17. J. Karthikeyan, K.P. Sreekumar, N. Venkatramani, M. B. Kurup, D.S. Patil and V.K. Rohatgi, "Effect of Process Parameters on the Properties of Plasma-Sprayed Superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Coatings," *Appl. Phys.*, **A48**, 489 (1989).
18. B. Gudmundsson, H. Wang, R.A. Neiser, B. Katz and H. Herman, "The Effect of Heattreatment Environment on the Superconducting Properties of Plasma-sprayed $YBa_2Cu_3O_x$ Deposits," *J. Appl. Phys.*, **67**, 5, 2653 (1990).
19. Y.H. Hu and C.L. Booth, "High T_c Y-Ba-Cu-O Superconducting Thick Films Fabrication and Film/Substrate Interactions," Advances in Superconductivity proceeding of the ISS 88, 647 (1988).
20. M. Futamoto and Y. Honda, "Preparation of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ Thin Films by Heat-Oxidation of Vacuum-Deposited Multilayer Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L78 (1988).
21. J.D. Reardon and M.R. Dorfman, "Advanced Thermal Barrier Coatings Systems," *J. Material for Energy Systems* **8**, 4 (1987).
22. I.A. Fisher, "Variables Influencing the Characteristics of Plasma Sprayed Coating," *Int Metall Rev.*, **17**, 117 (1972).
23. A. Safari, J.B. Wachtman, Jr., C. Ward, V. Parkhe, "Processing Study of High Temperature Superconducting Y-Ba-Cu-O Ceramics," *Adv. Ceram. Mater.*, **2**, 3B, 492 (1987).
24. N. Yang, J.H. Kung and P.T. Wu, "High T_c Superconductivity and Microstructural Control of Y-Ba-Cu-O by Copper Stoichiometry," *J. Crystal Growth* **91**, 439 (1988).
25. C. Moreau, L. Parent, B. Champagne and S. Dallaire, "Interaction of $RBa_2Cu_3O_x$ (R=Y or Nd) Coatings with Alumina and Zirconia Substrates," *Thin Solid Films* **18**, 181 (1989).